


ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Patent number: JP62280850 (A)
Publication date: 1987-12-05
Inventor(s): YAMASHITA MASATAKA; MATSUMOTO MASAKAZU;
 TAKIGUCHI TAKAO; KIKUCHI NORIHIRO; MIYAZAKI HAJIME +
Applicant(s): CANON KK +
Classification:
 - international: **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/06
 - european: G03G5/06B5B
Application number: JP19860126855 19860530
Priority number(s): JP19860126855 19860530

Also published as:

 JP2501198 (B2)

Abstract of JP 62280850 (A)

PURPOSE:To obtain a novel electric charge transfer material in a lamination type photosensitive layer subjected to a function sepn. to an electric charge generating layer and charge transfer layer by an electrophotographic sensitive body having the layer contg. a specific compd. **CONSTITUTION:**This photosensitive body has the layer contg. the compd. expressed by the formula. In the formula, X is the residual group necessary for forming a ring closure structure with the 2, 2'-position of benzyne and R1-R4 may be the same or different and a substd. or unsubstd. group, etc.; The synthesis of the compd. expressed by the formula is executed by dissolving, for example, a diamine in anhydrous tetrahydrofuran, slow by adding oily sodium hydride to the soln. under ice cooling and stirring, then slowly adding dropwise ethyl iodide thereto and obtaining di(diethyl amine) by extraction with ethyl acetate. The compound expressed by the formula is used for the charge transfer material of the electrophotographic sensitive body, the photosensitive layer of which is functionally separated to the charge generating layer and the charge transfer layer. Said charge transfer layer is formed by coating the soln. prepd. by dissolving the above-mentioned compd. and binder into a suitable solvent then drying the coating. The compounding ratio of the binder and the above-mentioned compd. is 10-500pts.wt. acid compd par 100pts.wt. binder.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-280850

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月5日

G 03 G 5/06

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全23頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭61-126855

⑰ 出 願 昭61(1986)5月30日

⑱ 発 明 者	山 下 真 孝	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本 正 和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	滝 口 隆 雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	菊 地 憲 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	宮 崎 元	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 山下 稯平		

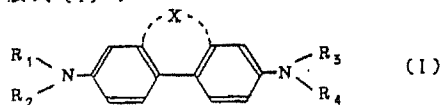
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

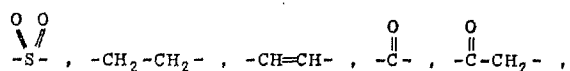
(1) 一般式(1)：



(式中、Xはベンゾジソン骨格の2,2'-位と閉環構造を形成する残基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は置換又は未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基又は R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 で窒素原子と共に5～6員環を形成する残基を示す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は各々同じであっても異っていてもよい。)

で示される化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

(2) 一般式(1)中のXが $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{\overset{O}{||}}{S}-$ 、



$-\overset{\overset{O}{||}}{\text{C}}-\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 上記層が電荷発生層と電荷輸送層とよりなる機能分離型であり、該電荷輸送層に上記一般式(I)で示される化合物を含有せる特許請求の範囲第1項及び第2項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないことあるいは光照射によって速かに電荷を逸散できるなどの利点をもっている反面、各種の欠点を

有している。例えば、セレン系感光体では、温度、湿度、ごみ、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に露湿気温度が40℃を越えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。硫化カドミウム系感光体は、多湿の環境下で安定した感度が得られない点や酸化亜鉛系感光体ではローズベンガルに代表される増感色素による増感効果を必要としているが、この様な増感色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光光による光退色を生じるため長期に亘って安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来たが、これらのポリマーは、前述の無機系光導電材料に比べ成膜性、軽量性などの点で優れているにもかかわらず今日までその実用化が困難であったのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に比べ劣っているためであった。また、

感光体では、感度、特性が必ずしも十分でなく、また繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく改善すべき点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は前述の欠点又は不利を解消した電子写真感光体を提供することにある。

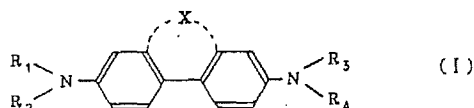
本発明の別の目的は、新規な有機光導電体を提供することにある。

本発明の他の目的は、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のかかる目的は、下記一般式(1)で示される化合物を含有する層を有する電子写真感光体によって達成される。

一般式



米 国 特 許 第 4 1 5 0 9 8 7 号 公 報 な ど に 開 示 の ヒ ド
ラ ゾ ン 化 合 物、 米 国 特 許 第 3 8 3 7 8 5 1 号 公 報 な
ど に 記 載 の ト リ ア リ ー ル ピ ラ ソ リ ン 化 合 物、 特 開
昭 5 1 - 9 4 8 2 8 号 公 報、 特 開 昭 5 1 - 9 4 8 2 9 号 公
報 な ど に 記 載 の ゴ ー ス チ ル ア ン ト ラ セ ン 化 合 物
な どの 低 分 子 の 有 機 光 導 電 体 が 提 案 さ れ て い る。
こ の 様 な 低 分 子 の 有 機 光 導 電 体 は、 使 用 す る バ イ
ン ダ ー を 適 当 に 選 択 す る こ と に よ っ て、 有 機 光 導
電 性 ポ リ マ ー の 分 野 で 問 題 と な っ て い た 成 膜 性 の
欠 点 を 解 消 で き る 様 に な っ た が、 感 度 の 点 で 十 分
な も の と は 言 え な い。

他方、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案されている。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になった。このような電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号、同第3871882号公報などに開示されている。

しかし、この積層構造体においても従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真

ただし、式中 X はベンジジンの 2,2'-位と閉環構造を形成するのに必要な残基を示す。具体例と

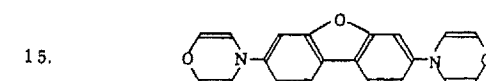
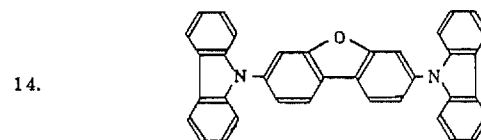
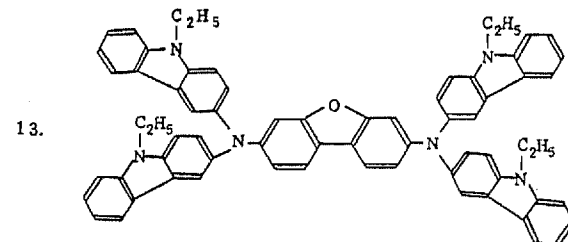
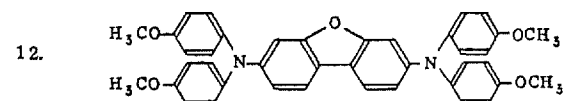
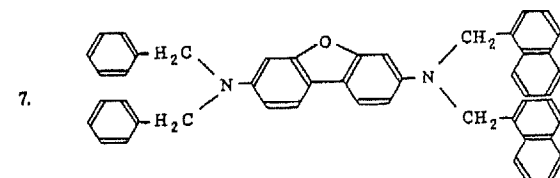
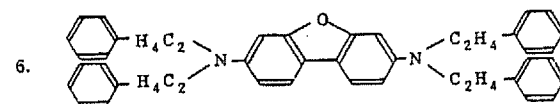
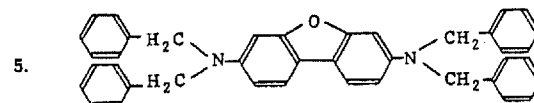
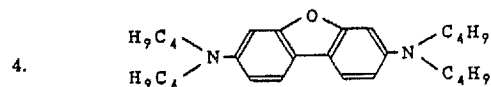
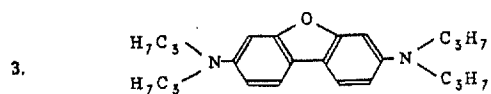
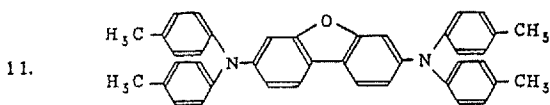
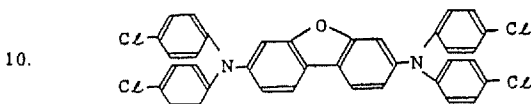
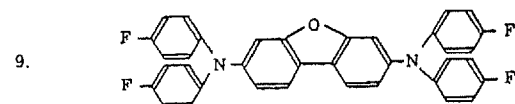
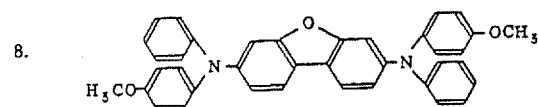
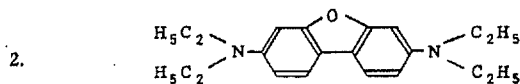
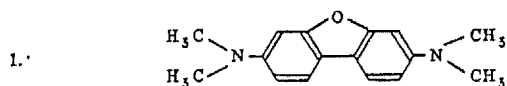
しては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\text{C}}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ による閉環構造が好ましい。

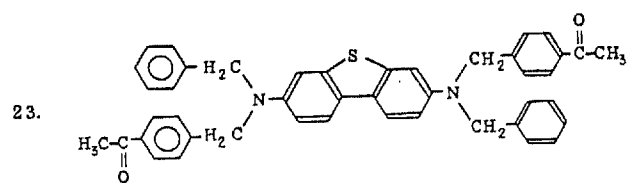
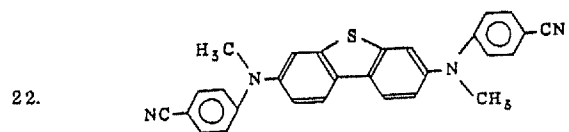
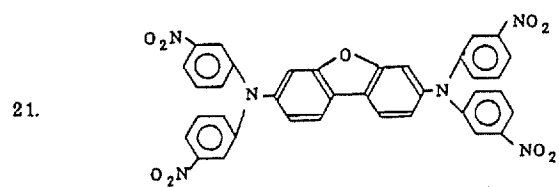
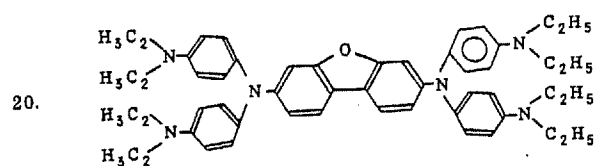
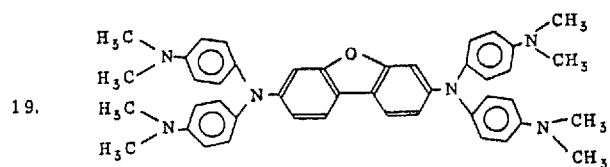
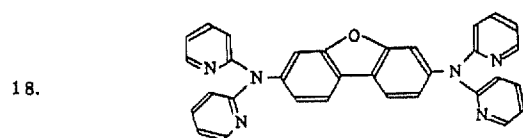
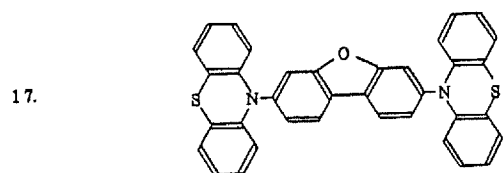
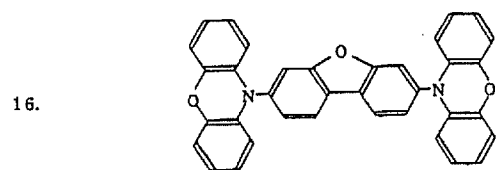
また、式中 $R_1 \sim R_4$ は同じであっても異なっても良い、置換又は未置換のメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラールキル基、フェニル、ジフェニル、ナフチル、アントニル、フルオレニル、等のアリール基、チエニル、フリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ピリジル、キノリル、カルバゾリル等のヘテロ環基を示し、又は R_1 と R_2 で、 R_3 と R_4 とで窒素原子と共に置換・未置換のベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ピペリジル、モノホリル、カルバゾリル等 5 ~ 6 員環のヘテロ環基を形成する残基を示す。

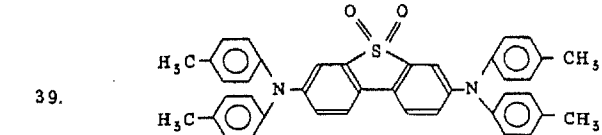
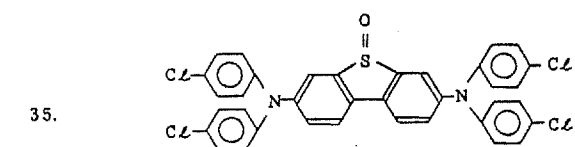
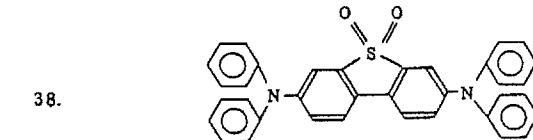
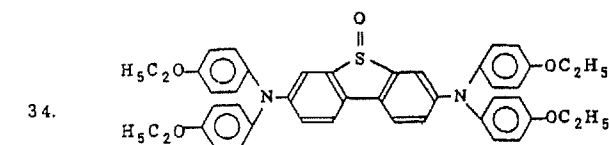
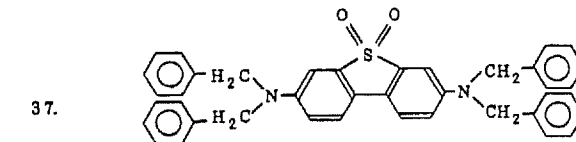
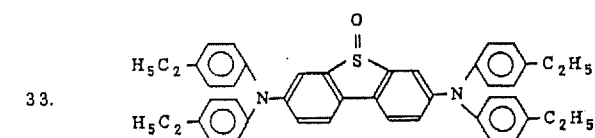
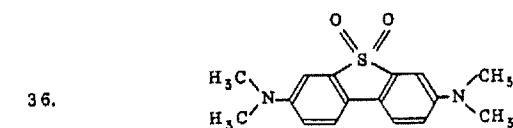
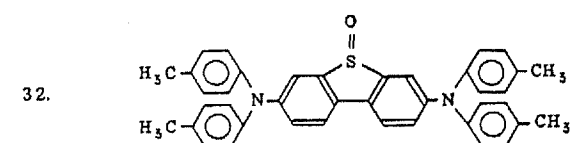
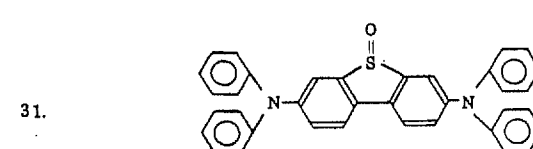
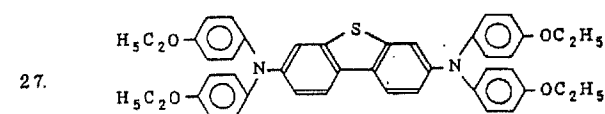
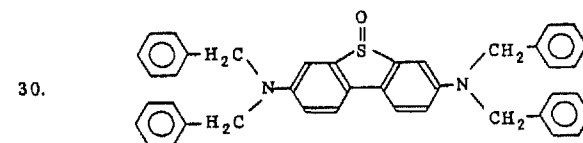
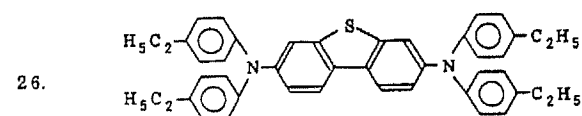
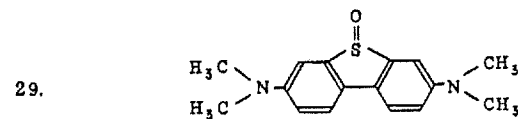
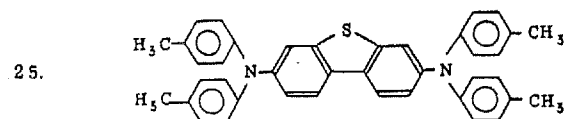
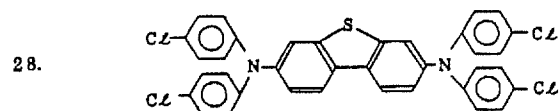
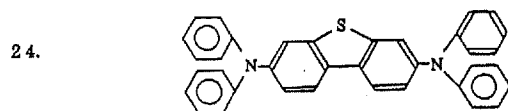
$R_1 \sim R_4$ の示す基の置換基としては、ヒドロキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基のアルコキシ基、フェニル、ジフェニル、ナフチル等のアリール基、フェニルオキシ等のアリールオキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジアニシルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モノホリノ等の置換アミノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基があげられる。

以下に一般式(1)で示す化合物についての代表例を挙げる。

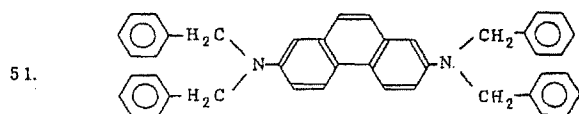
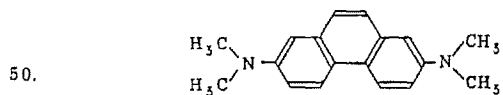
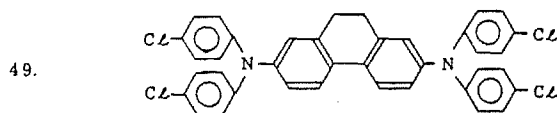
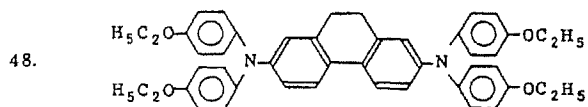
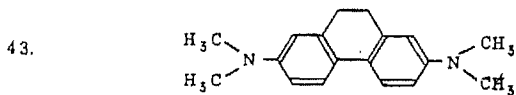
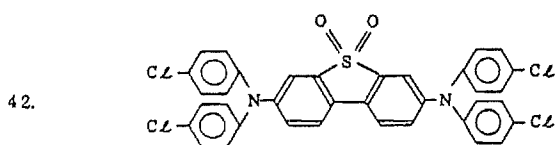
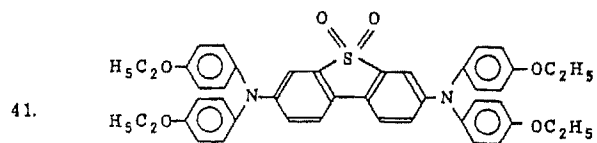
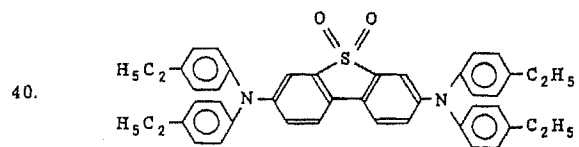
化合物例



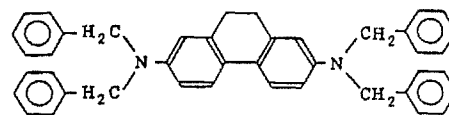




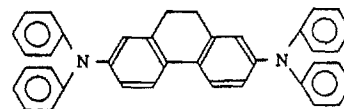
特開昭62-280850 (6)



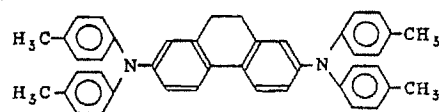
44.



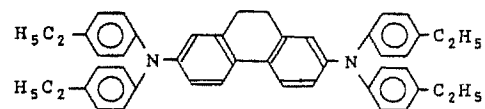
45.



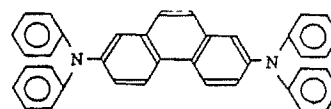
46.



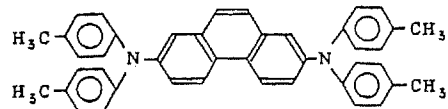
47.



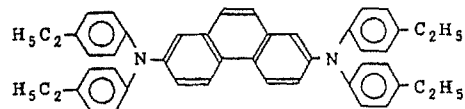
52.



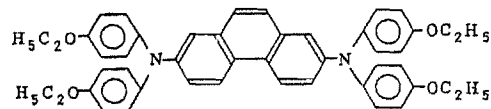
53.

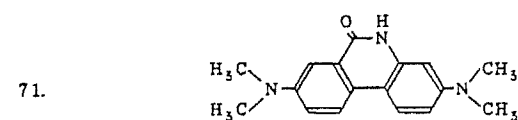
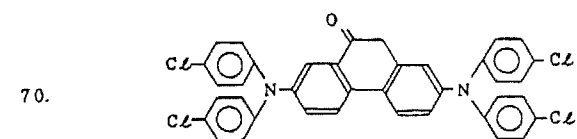
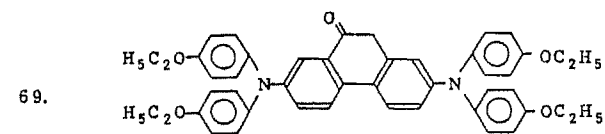
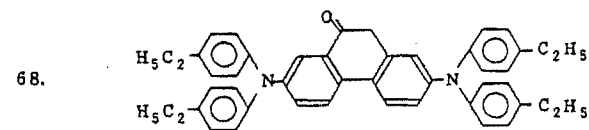
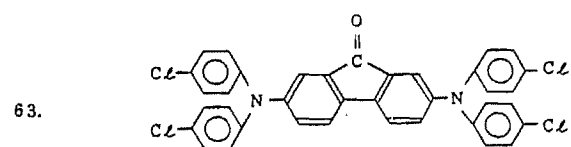
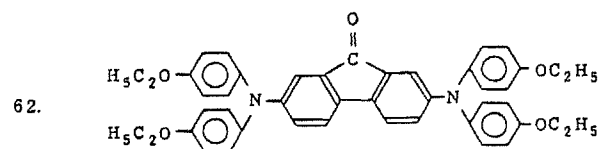
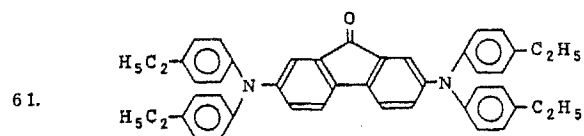
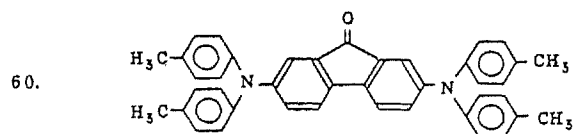
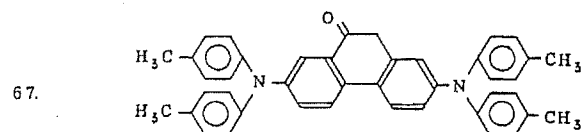
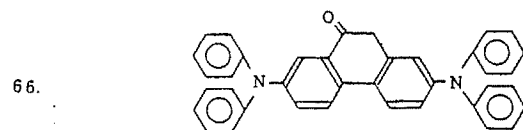
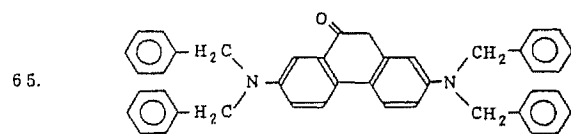
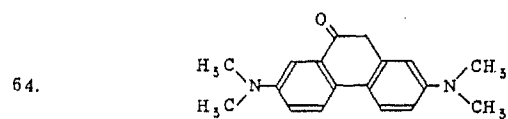
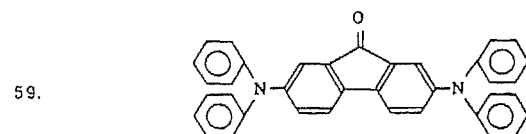
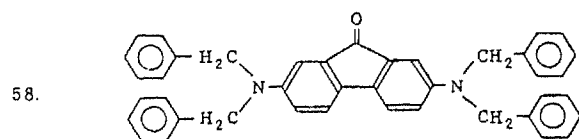
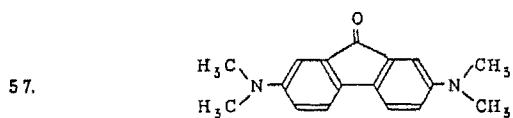
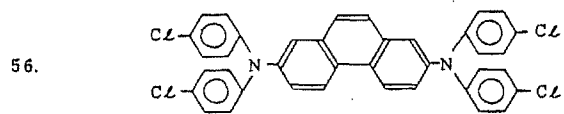


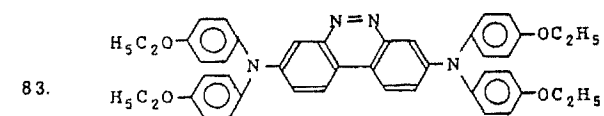
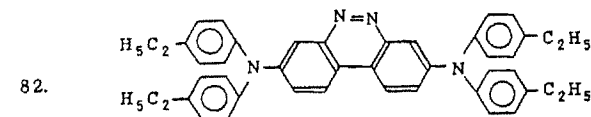
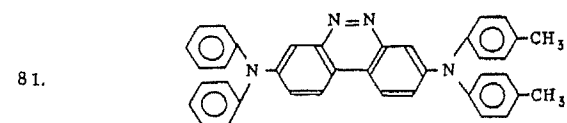
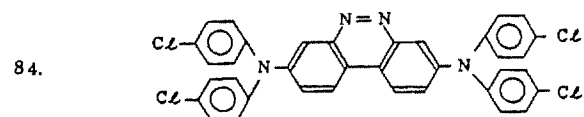
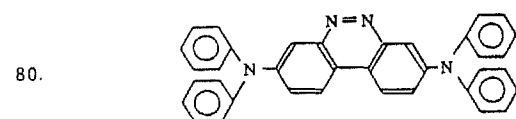
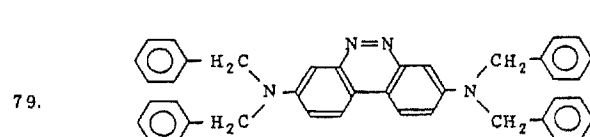
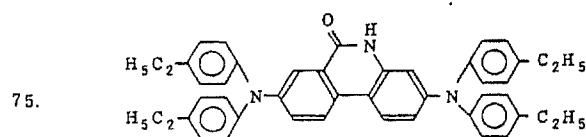
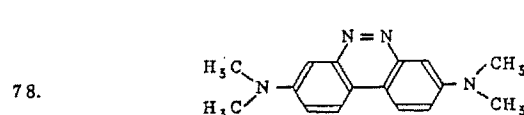
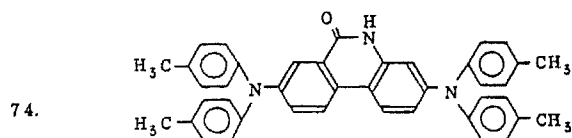
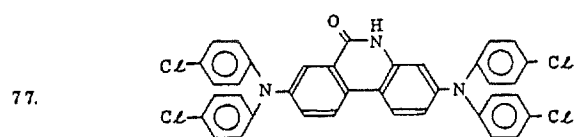
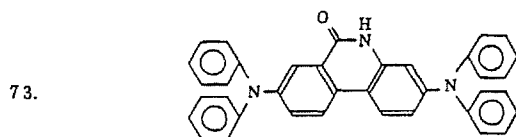
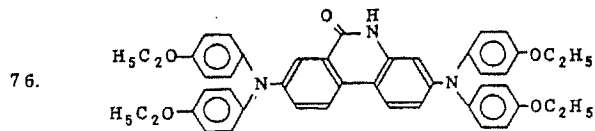
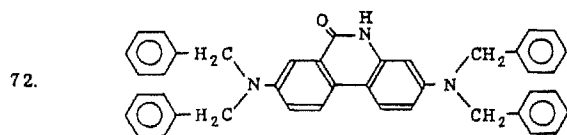
54.



55.



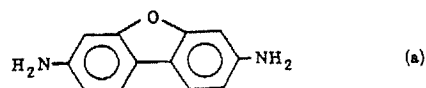




次に前記化合物の代表的合成例を示す。

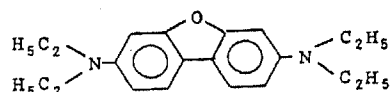
合成例 1

下記に示す化合物(a)



5.00 g (25.3 mmol) を無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶かし、氷水冷撹拌下油性水素化ナトリウム(含量60%) 6.06 g (151.5 mmol) をゆっくり添加する。添加終了後30分間室温にて撹拌する。その後ヨウ化エチル 12.11 ml (151.5 mmol) をゆっくり滴下し、滴下終了後1時間室温で撹拌し、さらに8時間攪流撹拌する。反応終了後反応物を氷水約500 ml にあけ、酢酸エチル 300 ml で抽出し、有機層を水洗し、芒硝

乾燥後減圧乾固し、下記に示す化合物（化合物例
底2）5.89gを得た。



収率 75.2%であった。

元素分析

計算値(%) 測定値(%)

C	77.42	77.38
H	8.39	8.33
N	9.03	9.00

合成例以外の化合物についても一般的に上記と同様の手法で合成される。

本発明にかかる電子写真感光体の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式(1)で示される化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前記の一般式(1)で示される化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめることにより

入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には、5ミクロン～30ミクロンであるが、好ましい範囲は8ミクロン～20ミクロンである。

この様な電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なり、又は電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシ

形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート樹脂、ポリスホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げるができる。また、この様な絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と当該化合物との配合割合は、結着剤100重量部当り当該化合物を10～500重量とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注

ドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含有

させることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、*o*-ターフェニル、*p*-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、シラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

本発明で用いる電荷発生物質は、セレン、セレン-テルル、ビリリウム、チオビリリウム、アズレニウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントラントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、チアシアニン、非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質

は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

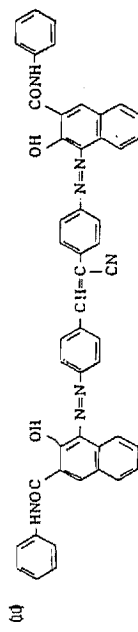
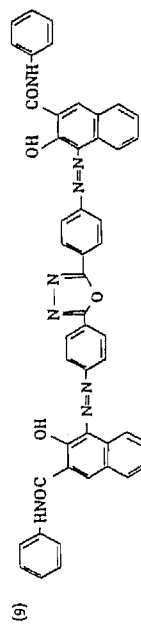
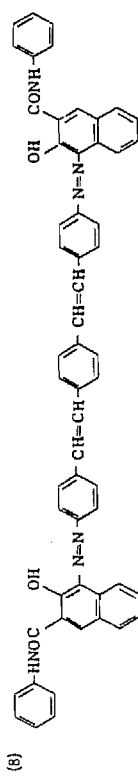
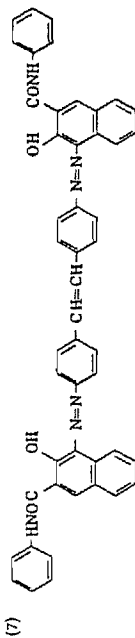
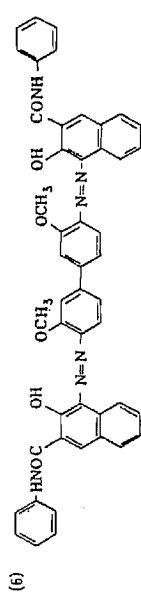
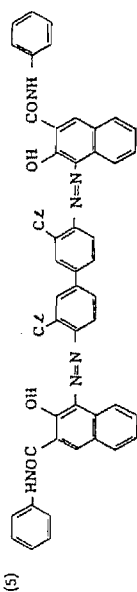
電荷発生物質

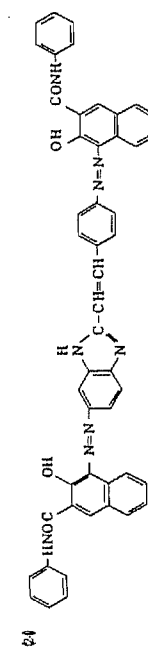
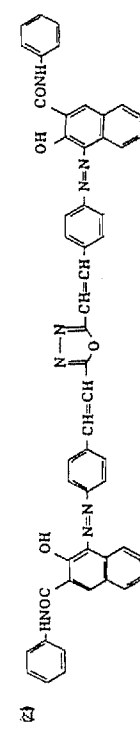
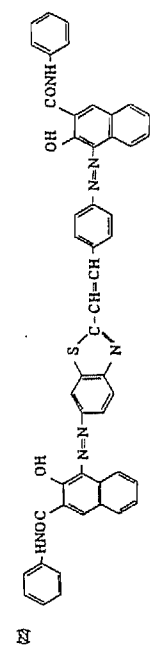
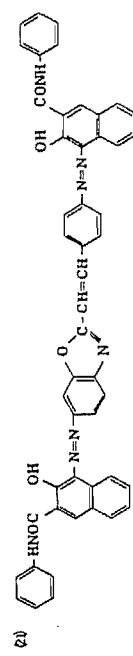
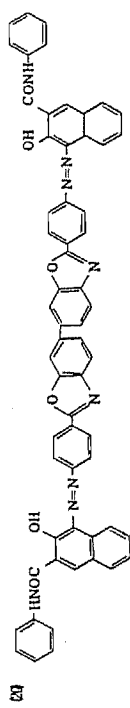
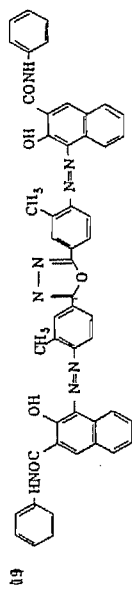
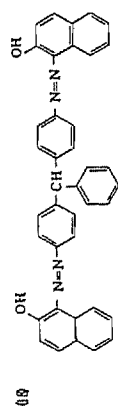
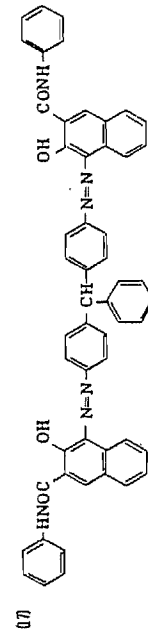
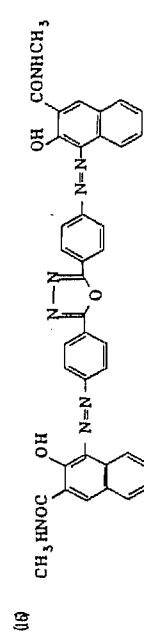
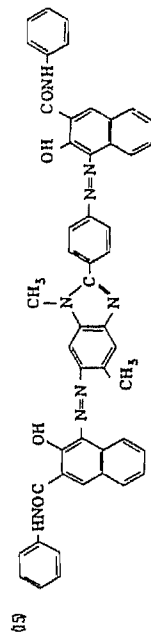
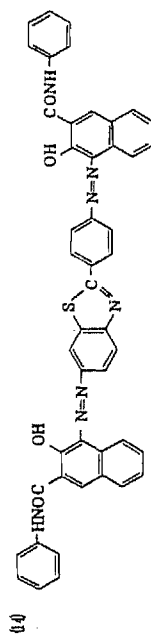
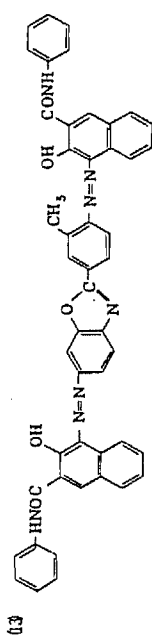
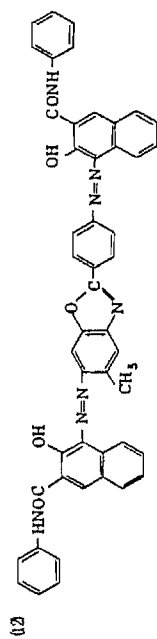
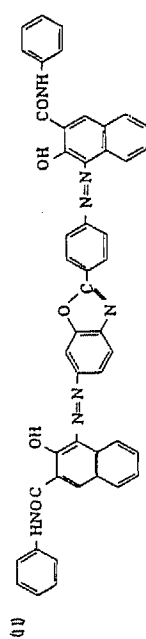
(1) アモルファスシリコン

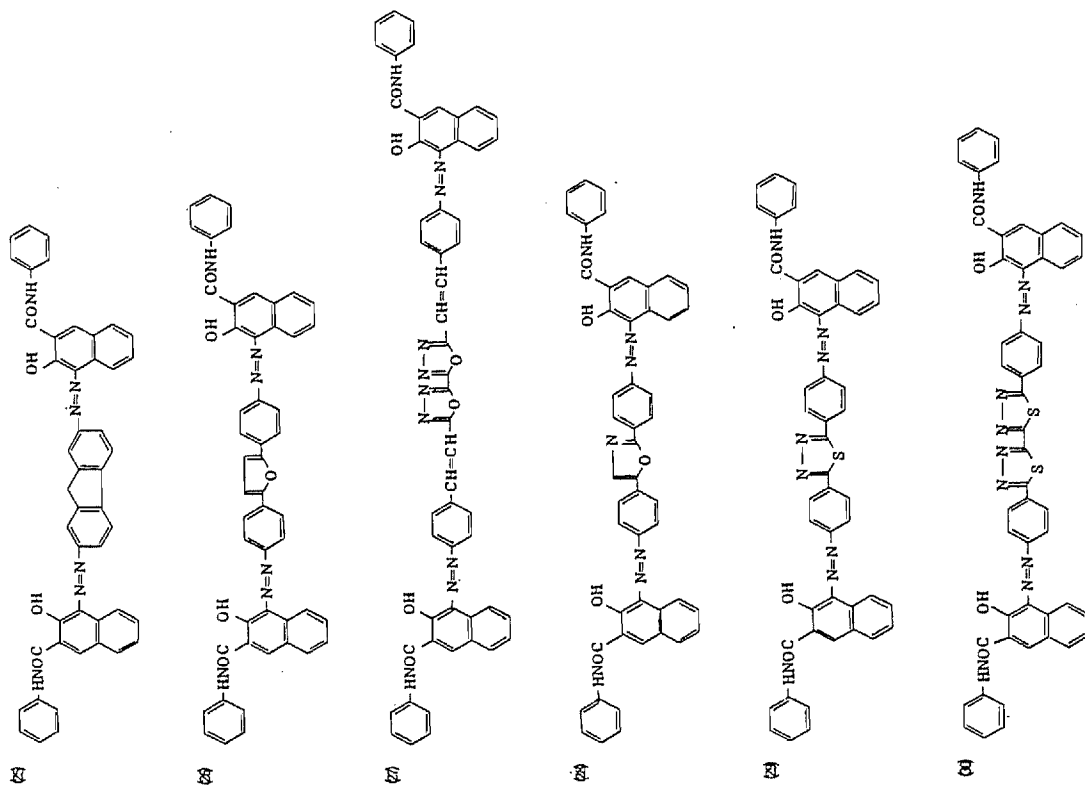
(2) セレン-テルル

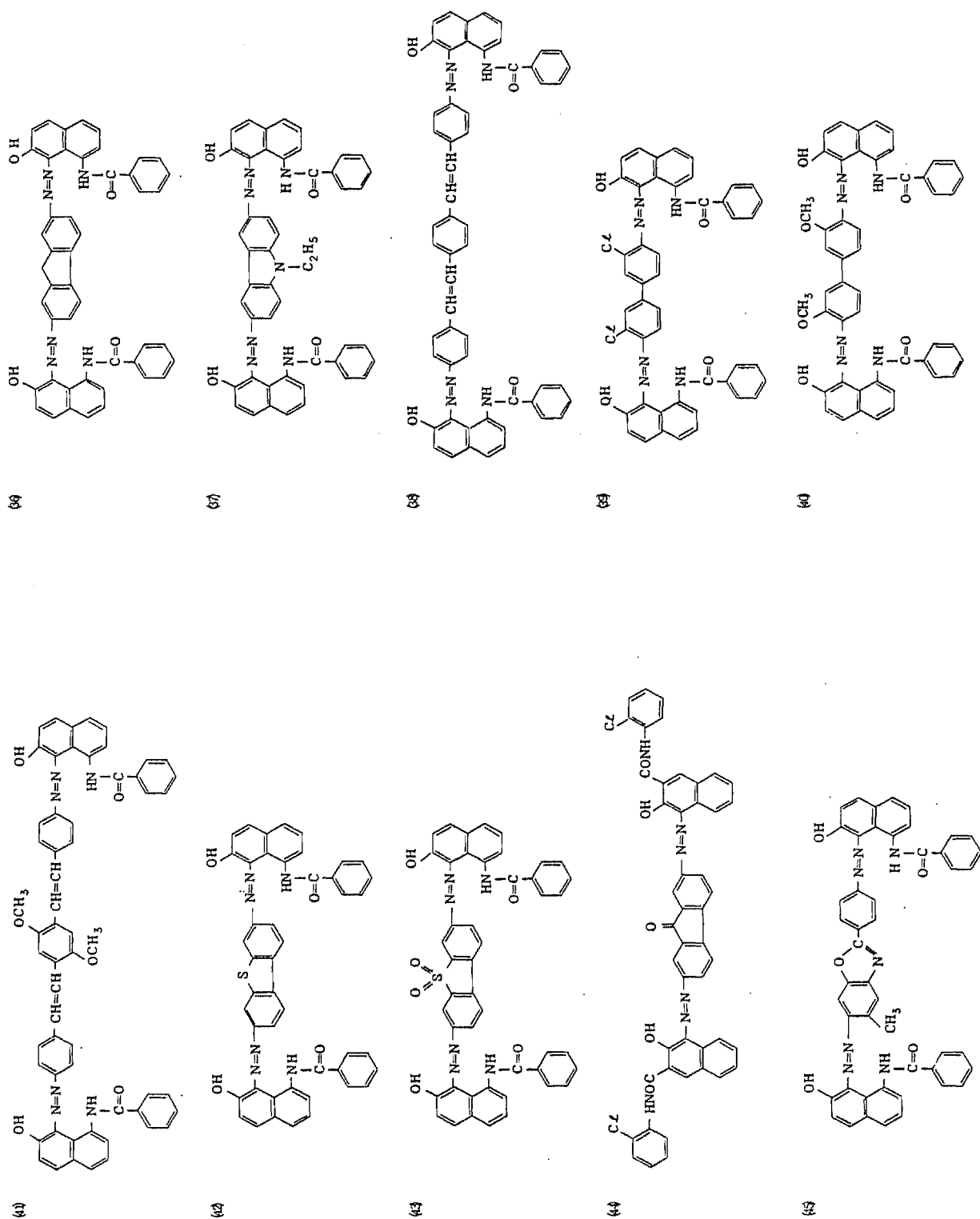
(3) セレン-ヒ素

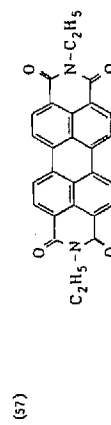
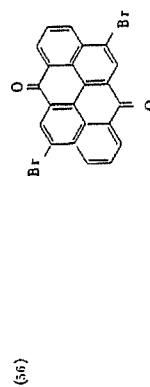
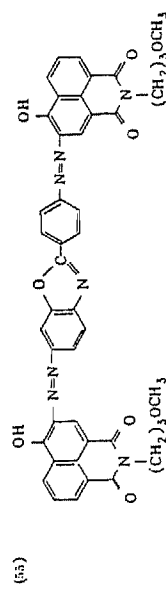
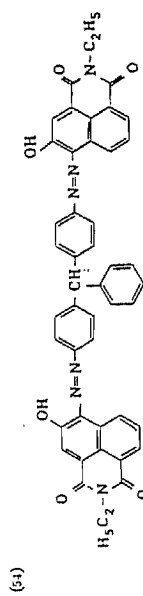
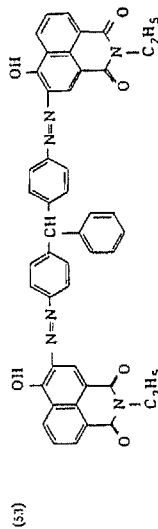
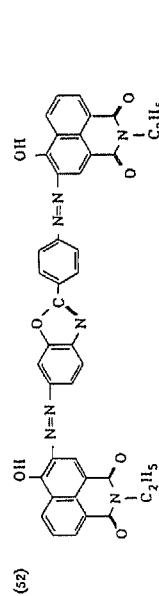
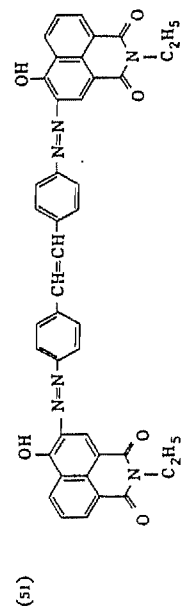
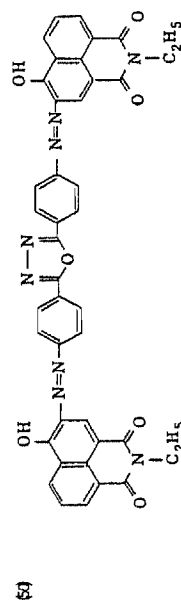
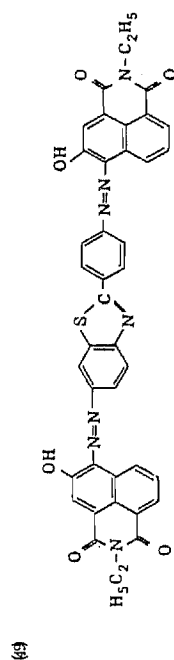
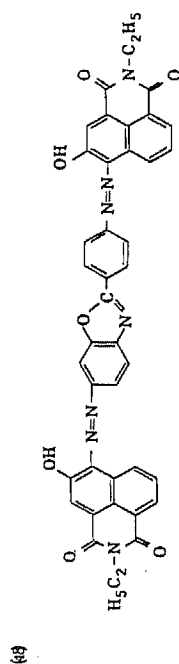
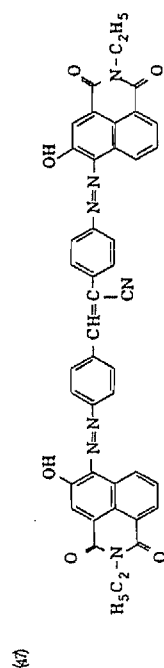
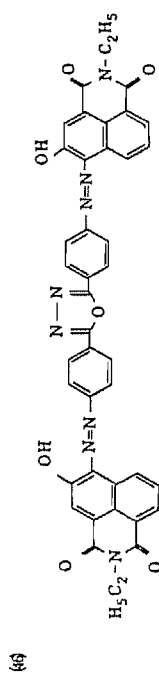
(4) 塩化カドミウム









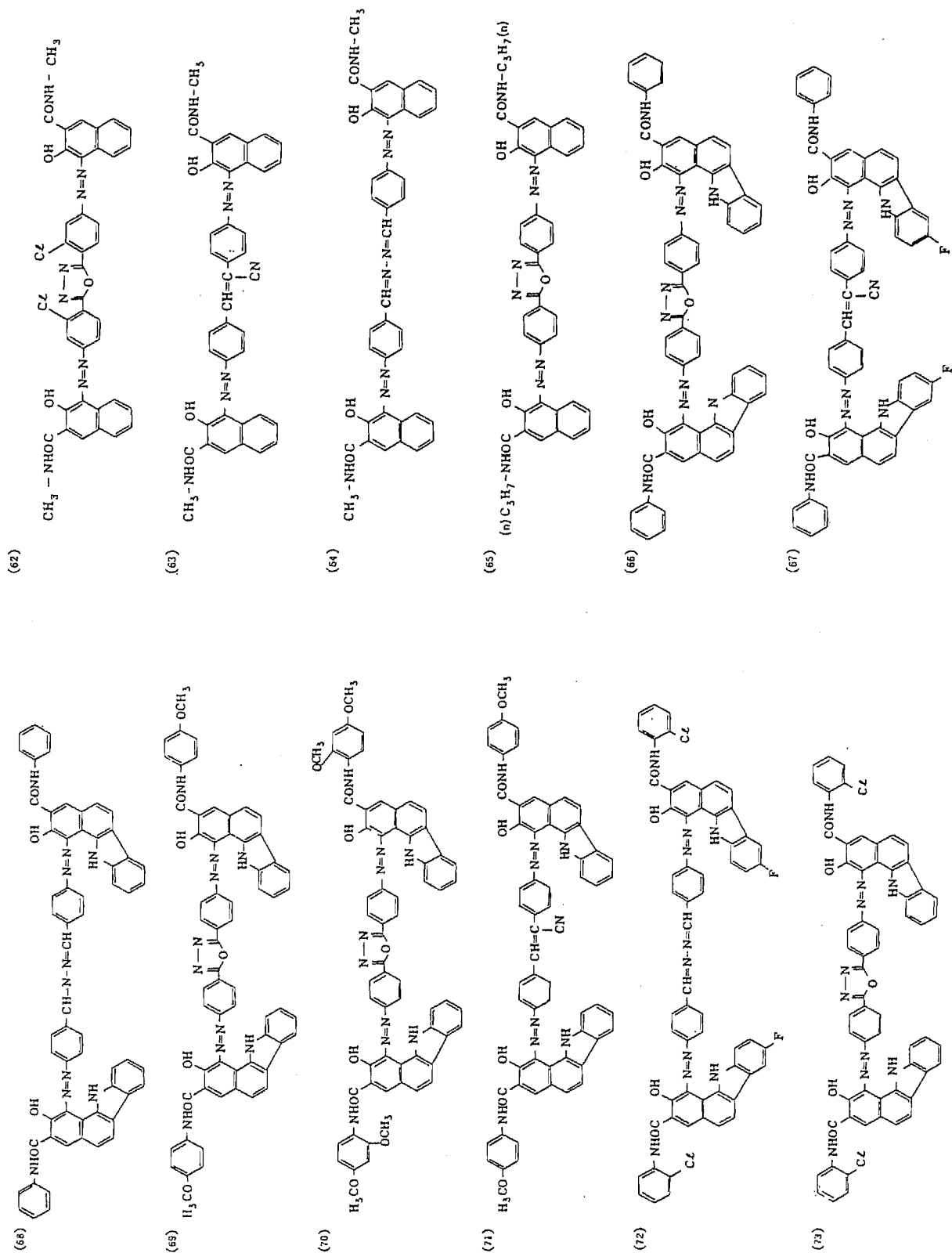


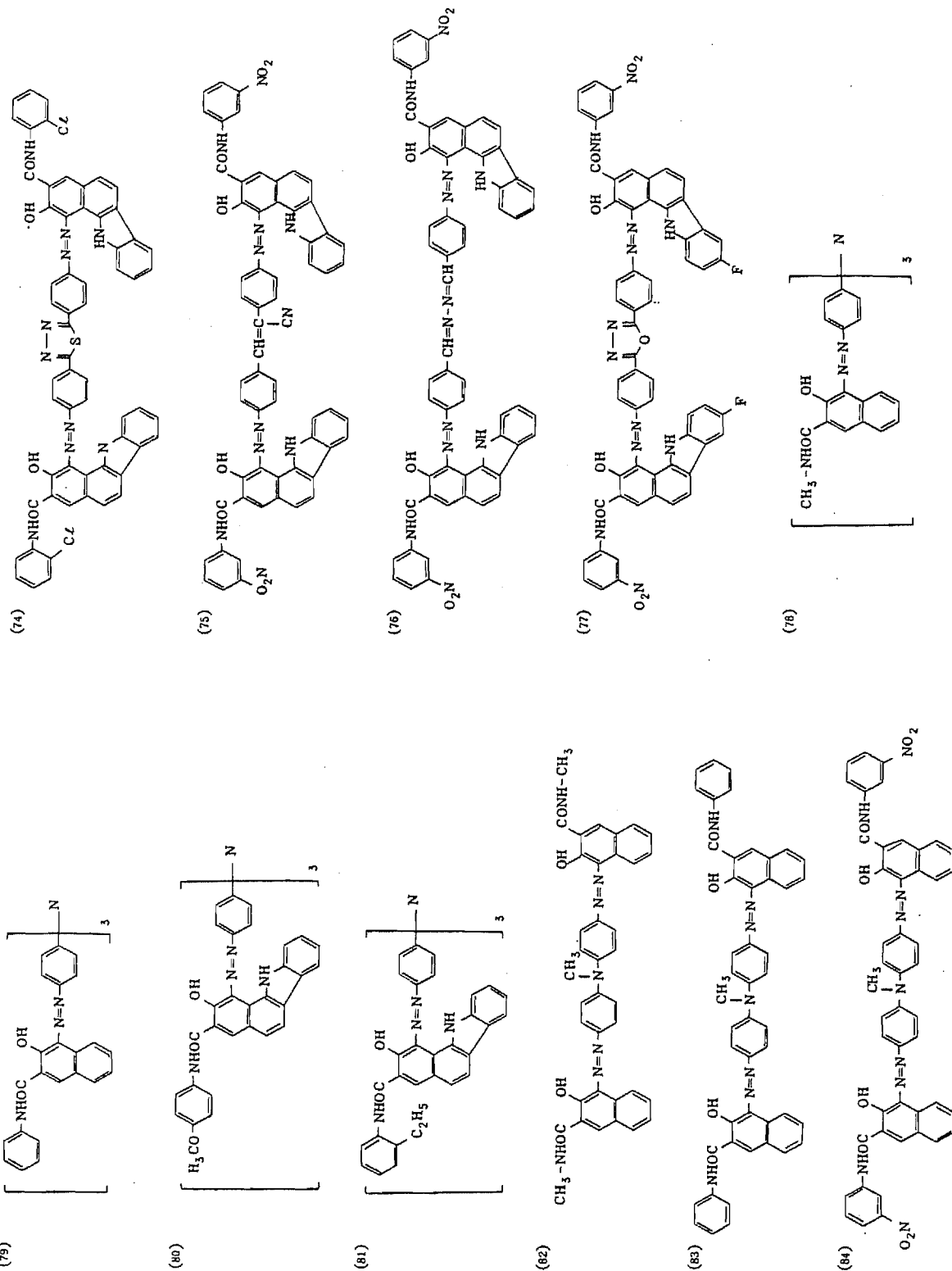
(58) スクエアリック酸メチン染料

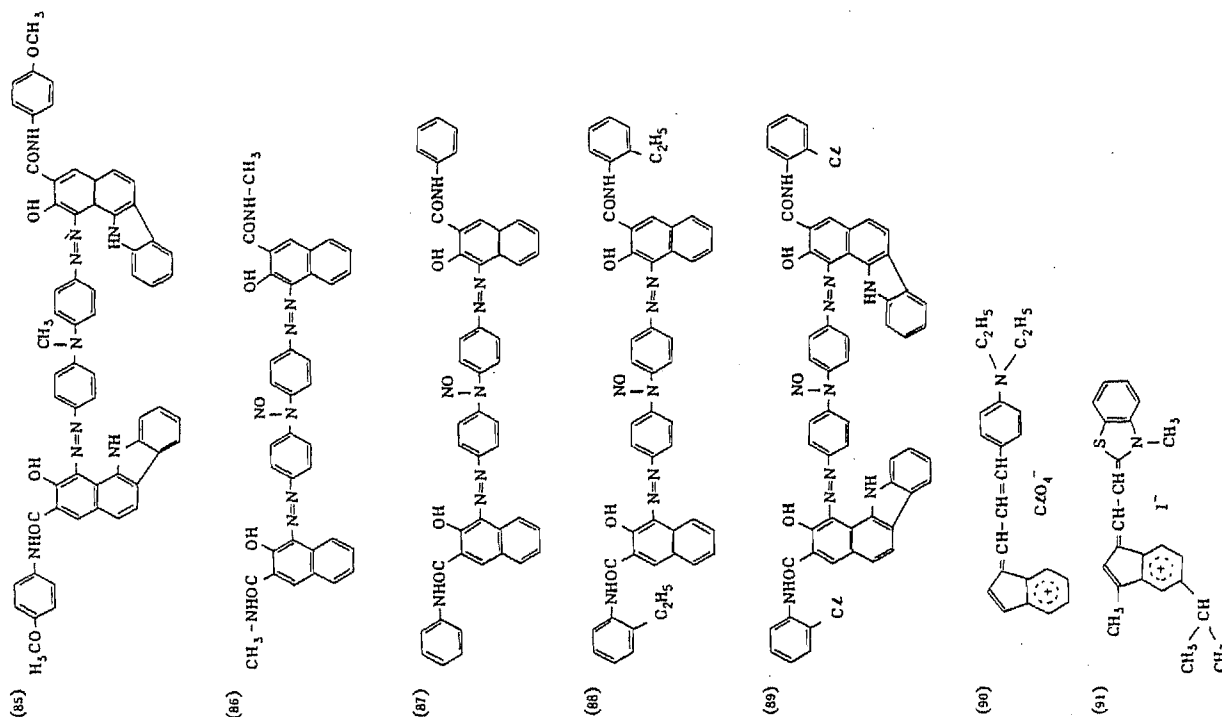
(59) インジゴ染料 (C.I. 78000)

(60) チオインジゴ染料 (C.I. 78800)

(61) β-型銅フタロシアニン







電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブタール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、

イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、で

きる限り多くの前記有機光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短かくするために、薄膜層、例えば5ミクロン以下、好ましくは0.01ミクロン～1ミクロンの膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や補償（トラップ）により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

この様な電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有

するプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど）、導電性粒子（例えば、カーボンブラック、銀粒子など）を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど）、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1ミクロン～5ミクロン、好ましくは0.5ミクロン～3ミクロンが適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層し

た感光体を使用する場合において、当該化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは、米国特許第3554745号、同第3567438号、同第3586500号公報などに開示のピリリウム染料、チアピリリウム染料、セレナピリリウム染料、ベンゾピリリウム染料、ベンゾチアピリリウム染料、ナフトピリリウム染料、ナフトチアピリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684502号公報などに開示のピリリウム染料とアルカリア

ンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤（例えば、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロルベンゼン、プロモベンゼン、1,2-ジクロルベンゼン）に溶解した後、これに非極性溶剤（例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルペンゼン、リグロイン）を加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。この具体例における電子写真感光体には、スチレン-アタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレー

ト、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

〔実施例〕

実施例 1

β 型銅フタロシアニン(東洋インキ製造(株)製商品名Lionel Blue NCB Toner)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次洗浄後、戸過して精製した顔料7g;デュポン社製の「商品名:ポリエステルアドヒーズ49,000(固形分20%)」14g;トルエン35g;ジオキサン35gを混

合し、ボールミルで6時間分散することによって塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を作成した。

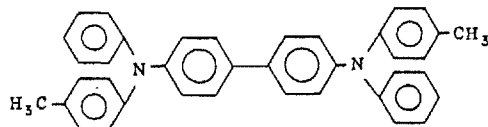
次に、電荷輸送化合物として前記例示化合物62を7gとポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製の商品名「パンライトK-1300」)7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで乾燥膜厚が1.1ミクロンとなる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を電機(株)製静電複写紙試験装置(川口電気(株)製Model-SP-428)を用いてスタチック方式で-5kVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5Luxで露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減衰させた時の電位(V_1)を1/2に減衰するのに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体をPPC複写機(キャノン(株)製NP-150Z)の感光ドラム用シリンダーに貼り付けて同機で50,000枚複写を行ない、初期と50,000枚複写後の明部電位(V_L)及び暗部電位(V_D)の変動を測定した。

また前記例示化合物62の代りに下記構造式



の化合物を用いて、全く同様の操作により、比較試料-1を作成、同様に測定した。

その結果を次に示す。

表 1

	初期	50,000枚耐久後			
		(V)			
V_0 (V)	V_D	640		120	
	V_L	650		650	
V_1 (V)	V_D	635		655	
	V_L	645		670	
$E_{1/2}$ (Lux·sec)	V_D	2.0		8.9	
	V_L	640		375	
		実施例-1		比較例-1	

この表の結果から、一般式中Xで平面性が維持され、これにより、電荷輸送層中での電子の受け渡しが容易となり良好な特性を示していることが判る。

実施例2～16

この各実施例においては、前記実施例1で用いた電荷輸送化合物として例示化合物 $\text{No.} 2$ の代りに例示化合物 $\text{No.} 5, 8, 12, 13, 20, 22, 25, 27, 32, 34, 39, 41, 47, 55, 59$ を用い、かつ電荷発生物質として例示 No. の顔料を用いたほかは、実施例1と同様の方法によって電子写真感光体を作成した。

各感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。その結果を次に示す。

実施例	例示化合物	$E_{1/2}$ (Lux·sec)	V_D (-ボルト)	V_L (-ボルト)
2	5	2.1	640	630
3	8	2.3	635	625
4	12	3.0	620	610
5	13	2.0	630	615
6	20	3.1	640	625
7	22	2.8	600	595
8	25	2.0	610	600
9	27	2.1	620	605
10	32	2.1	625	620
11	34	3.0	615	605
12	39	2.5	610	600
13	41	2.4	635	600
14	47	2.8	625	595
15	55	2.7	600	585
16	59	2.6	615	600

実施例	初 期 V_D (-ボルト) V_L (-ボルト)	50,000枚耐久後 V_D (-ボルト) V_L (-ボルト)
2	645 80	630 100
3	640 85	635 105
4	625 105	610 125
5	635 80	615 105
6	645 115	630 135
7	610 85	605 105
8	620 85	610 105
9	635 85	615 105
10	635 75	615 100
11	620 120	610 145
12	625 85	605 105
13	645 85	615 110
14	635 95	615 115
15	625 100	605 125
16	630 95	620 130

実施例17

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gと前記例示化合物(No.8)を5gをポリエステル(ポリエステルアドヒーズ49000:デュポン社製)のトルエン(50)-ジオキサン(50)溶液100mlに混合し、ボールミルで6時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15ミクロンとなる様にマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

この様にして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_D : -635ボルト

V_L : -610ボルト

$E_{1/2}$: 2.5 Lux·sec

初 期

V_D : -625ボルト

V_L : -95ボルト

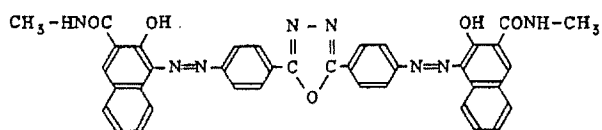
50,000 枚耐久後

 V_D : -610ボルト V_L : -120ボルト

実施例 18

アルミ板上にカゼインのアノニア水溶液（カゼイン 1.2 g、28% アノニア水 1 g、水 222 ml）をマイヤーバーで塗布乾燥し、膜厚が 1 ミクロンの接着層を形成した。

次に下記構造を有するジスアゾ顔料 5 g と、



ブチラール樹脂（ブチラール化度 63 モル%）2 g をエタノール 95 ml に溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工し乾燥後の膜厚が 0.4 ミクロンとなる電荷発生層を形成した。

次に、前記例示の化合物（ $\text{A}12$ ）を 5 g とポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパン

した。次に槽内を排気し、約 5×10^{-6} torr の真空中にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を 150°C に安定させた。その後水素ガスとシランガス（水素ガスに対し 15 容量%）を槽内へ導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して 0.5 torr に安定させた。次に誘導コイルに 5 MHz の高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ 30 W の入力電力とした。上記条件で基板上にアモルファスシリコン膜を生長させ膜厚が 2 μ となるまで同条件を保った後グロー放電を中止した。その後ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、基板温度が 100°C になるのを待ってから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を 10^{-5} torr 以下にした後大気圧にもし基板を取り出した。次いでこのアモルファスシリコン層の上に電荷輸送化合物として例示化合物 $\text{A}20$ を用いる以外は実施例 1 と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電露光実験装置に設置し 6 kV でコロナ帯電し直ちに光像を照射し

カーボネート（粘度平均分子量 30,000）5 g をジクロルメタン 150 ml に溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚が 1.1 ミクロンの電荷輸送層を形成することによって電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

 V_D : -635ボルト V_L : -605ボルト $E_{1/2}$: 2.2 lux·sec

初期

 V_D : -645ボルト V_L : -75ボルト

50,000 枚耐久後

 V_D : -610ボルト V_L : -105ボルト

実施例 19

表面が清浄にされた 0.2 mm 厚のモリブデン板（基板）をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定

た。光像はタングステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直ちに \oplus 荷電性の現像剤（トナーとキャリアーを含む）を感光体表面にカスケードすることによって感光体表面に良好なトナー画像を得た。

実施例 20

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート 3 g とポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート) 3 g をジクロルメタン 200 ml に十分に溶解した後、トルエン 100 ml を加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を分別した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液に n-ヘキサン 100 ml を加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体 5 g をポリビニルブチラール 2 g を含有するメタノール溶液 95 ml に加え、6 時間ボールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が 0.4 ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生

層を形成した。

次いで、この電荷発生層の上に例示化合物62を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。この結果を次に示す。

$$\begin{aligned} V_0 &: -635 \text{ ボルト} \\ V_1 &: -605 \text{ ボルト} \\ E_{1/2} &: 3.1 \text{ lux} \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

初 期

$$\begin{aligned} V_D &: -645 \text{ ボルト} \\ V_L &: -100 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

50,000枚耐久後

$$\begin{aligned} V_D &: -610 \text{ ボルト} \\ V_L &: -125 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

実施例 21

実施例20で用いた共晶錯体と同様のもの5gと前記例示の化合物(670)5gをポリエステル(ポリエステルアドヒーズ49000:デュボ

した。

次に例示689の電荷発生物質1重量部、アクリラル樹脂(エスレックBM-2:積水化学(株)製)1重量部とイソプロピルアルコール30重量部をボールミル分散機で4時間分散した。この分散液を先に形成した下引層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷発生層を形成した。この時の膜厚は0.3ミクロンであった。

次に、前記例示の本発明化合物632、1重量部、ポリスルホン樹脂(P1700:ユニオンカーバイド社製)、1重量部とモノクロルベンゼン6重量部を混合し、攪拌機で攪拌溶解した。この液を電荷発生層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷輸送層を形成した。この時の膜厚は、1.2ミクロンであった。

こうして調製した感光体に-5kVのコロナ放電を行なった。この時の表面電位を測定した(初期電位 V_0)。さらに、この感光体を5秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。感度は、暗減衰した後の電位 V_x を1/2に減衰するのに必要な露光量

ン社製)のテトラヒドロフラン液150mlに加えて、十分に混合攪拌した。この液をアルミニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が15 μ となる様に塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

$$\begin{aligned} V_0 &: -650 \text{ ボルト} \\ V_1 &: -630 \text{ ボルト} \\ E_{1/2} &: 3.2 \text{ lux} \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

初 期

$$\begin{aligned} V_D &: -635 \text{ ボルト} \\ V_L &: -110 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

50,000枚耐久後

$$\begin{aligned} V_D &: -605 \text{ ボルト} \\ V_L &: -135 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

実施例 22

アルミニウムシリンダー上にカゼインのアノニア水溶液(カゼイン1.2g、28%アノニア水1g、水22.2ml)を浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して塗工量1.0g/m²の下引層を形成

($E_{1/2}$ マイクロジュール/cm²)を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー(出力:5mW;発振波長780nm)を用いた。これらの結果は、次のとおりであった。

$$V_0 : -705 \text{ ボルト}$$

$$\text{電位保持率} : 95\%$$

$$\left(\frac{V_x}{V_0} \times 100 \right)$$

$$E_{1/2} : 1.25 \text{ マイクロジュール/cm}^2$$

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター(キャノン製LBP-CX)に上記感光体をLBP-CXの感光体に置き換えてセットし、実際の画像形成テストを行った。条件は以下の通りである。

一次帯電後の表面電位;-700V、像露光後の表面電位;-150V(露光量25 μ J/cm²)、転写電位;+700V、現像剤極性;負極性、プロセススピード;50mm/sec、現像条件(現像バ

イアス)；-450V、像露光スキャン方式；イメージスキャン、一次帯電前露光；50Lux・sec
の赤色全面露光画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行ったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。

〔 発明の効果 〕

以上から明らかな如く、本発明によれば感光層に特定の低分子有機化合物を含有させることにより、感度特性に優れ且つ繰り返し帯電露光使用後の明部電位と暗部電位の変動が改善された従来にない優れた電子写真感光体を提供することができる。